

Docket No.: 43888-265

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :
:
Fumio KATO, et al. :
:
Serial No.: : Group Art Unit:
:
Filed: July 17, 2003 : Examiner:
:
For: LITHIUM RECHARGEABLE BATTERY

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

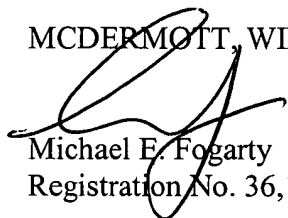
Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims the priority of:
Japanese Patent Application No. 2002-223862, filed July 31, 2002,

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:km
Facsimile: (202) 756-8087
Date: July 17, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

45888-263
Fumio Koto, et al.
July 17, 2003

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月31日

出願番号

Application Number:

特願2002-223862

[ST.10/C]:

[JP2002-223862]

出願人

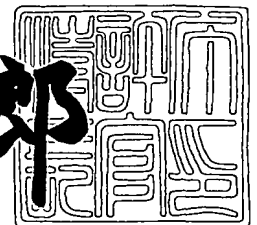
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033606

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205040004

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 加藤 文生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 尾浦 孝文

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 福本 友祐

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 山本 典博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 藤原 昌三

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極および非水電解液からなるリチウム二次電池であって、

前記負極が、銅芯材および前記芯材上に固定された負極合剤層からなり、

前記負極合剤層が、人造黒鉛粒子 A と、球状黒鉛粒子 B との混合物からなる活物質を含み、

前記人造黒鉛粒子 A は、黒鉛組織が粒子内でランダムに配向した等方性人造黒鉛粒子であって、

(1) 粉末 X 線回折法で求められる (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 3. 3 6 2 Å 以下、

(2) 密度 1. 6 g / c m³ にペレット成形して X 線回折測定を行った場合の回折パターンにおける (0 0 2) 面に帰属されるピーク強度 I_{002} と (1 1 0) 面に帰属されるピーク強度 I_{110} との比: I_{002} / I_{110} が 1 0 0 0 以下、

(3) 粒子の円形度が 0. 8 5 ~ 0. 9 5、

(4) レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が 1 5 ~ 3 0 μ m で、体積分率 1 0 % 時の粒子径 D_{10} と体積分率 9 0 % 時の粒子径 D_{90} との比: D_{10} / D_{90} が 0. 2 ~ 0. 5、

(5) タップ密度が 1. 0 g / c m³ 以上、

(6) B E T 法を用いて測定した比表面積が 1 m² / g 以下であり、

前記球状黒鉛粒子 B は、

(1) 粒子の円形度が 0. 8 8 ~ 1、

(2) レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が 5 ~ 1 5 μ m、

(3) 粉末 X 線回折法で求められる (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 3. 3 5 7 Å 以下、

(4) B E T 法を用いて測定した比表面積が 8 m² / g 以下である
リチウム二次電池。

【請求項 2】 前記人造黒鉛粒子 A が、バルクメソフェーズピッチを粉碎して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を 700～1500℃で炭素化し、さらに 2500～3000℃で黒鉛化して得た粒子である請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 前記球状黒鉛粒子 B の前記活物質全体に占める混合比率が、5～45 重量％である請求項 1 または 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 前記正極と、前記負極とが、セパレータを介して捲回されて電極群を構成しており、角型の金属ケースあるいはアルミニウムラミネートケースに封入されている請求項 1～3 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記負極合剤層が、さらに、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤とセルロース系造粘剤とを含む請求項 1～4 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記球状黒鉛粒子 B が、天然黒鉛粒子および／または部分的に表面だけを非晶質化する改質処理がなされた天然黒鉛粒子である請求項 1～5 のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記ゴム状結着剤の添加量が、前記活物質 100 重量部に対して 3 重量部以下であり、前記負極合剤層の密度が、 $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ であり、前記負極合剤層の厚みが、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項 5 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池、特に炭素材の活物質を用いた負極と、リチウムを含む遷移金属複合酸化物の活物質を用いた正極と、セパレータと、非水電解液とからなるリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有するリチウム二次電池がかねてより有望視さ

れている。例えばリチウムイオンの可逆的な吸蔵・放出が可能な炭素材を活物質とした負極と、リチウムを含む遷移金属複合酸化物を活物質とした正極と、セパレータと、非水電解液とから構成された、ロッキングチェア型のいわゆるリチウムイオン二次電池がすでに実用化され、急速に普及している。

【 0 0 0 3 】

ここで負極に関しては、各種炭素材の中でも結晶性の高い黒鉛（グラファイト）の粒子が、（１）電子伝導性が高く大電流での放電性能に優れる、（２）放電に伴う電位変化が少なく定電力放電等の用途に適する、（３）真密度が大きいので嵩密度の大きい粒子として得られ、電池の高エネルギー密度化に適する、といった理由から最近では主流となっている。

【 0 0 0 4 】

そして現在、開発ないしは検討されているリチウム二次電池負極の黒鉛としては、以下が中心となっている。

I. 天然黒鉛粒子では、原鉱からの粉碎工程の過程等で、鱗片状粒子に対して塊状化（球形化）を施した塊状化天然黒鉛。

II. 人造黒鉛粒子では、ある種のコークスまたはコークスと各種ピッチとの造粒粒子等を黒鉛化した材料。

III. ピッチやタールの加熱で生成する炭素質メソフェーズ（液晶の一種）を活用した特殊人造黒鉛粒子では、（１）メソフェーズ小球体の分離抽出品を炭素化及び黒鉛化した材料（黒鉛化MCMB）、（２）メソフェーズ小球体の重合成長で形成した熔融状メソフェーズピッチを紡糸し、表面酸化による不融化を行った上で炭素化し、さらに裁断・粉碎し、黒鉛化した材料（黒鉛繊維ミルド、ないしは黒鉛化ミルドMCF）、（３）メソフェーズ小球体の重合成長で形成した熔融性の少ないバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を炭素化及び黒鉛化した材料（黒鉛化バルクメソフェーズ）等。

【 0 0 0 5 】

近年のリチウム二次電池の高エネルギー密度化という点に対応した上記黒鉛の高性能化の試みとして、Iの天然黒鉛粒子はほぼ黒鉛の理論容量（ 372 mA h / g ）に近い可逆容量が得られることから、高密度充填等に適した一層の粒子形

状調整技術の蓄積が活発である。また、特開平 1 1 - 5 4 1 2 3 号公報にあるように、黒鉛粒子表面に露出したエッジ面を、易黒鉛化性炭素に分類される非晶質炭素で被覆して、初期充電時の黒鉛粒子表面での電解液分解に伴う不可逆容量を低減させる検討等が活発である。また、II や III の人造黒鉛は、現状、黒鉛の理論容量に近い可逆容量が得られない（天然黒鉛に比べて可逆容量が劣る）のが実状である。そのため、原料のコークス、ピッチ、タール類の純度を高める検討や、各材料に応じた黒鉛化条件の適正化、黒鉛化を促進する触媒種の添加等の検討により、粒子の黒鉛化度を高めて可逆容量を向上させる検討が積極的になされている。なお、このような人造黒鉛では、粒子表面に露出している黒鉛エッジ面の割合は少ないため、初期充電時の不可逆容量は総じて I の天然黒鉛よりは小さい場合が多い。

【 0 0 0 6 】

実際のリチウム二次電池の負極作製に際しては、以上のような黒鉛種の中から 1 種を単独で活物質に使用する場合もあるし、2 種以上を混合した形で活物質に使用する場合もある。一般的には、黒鉛活物質粒子に結着剤としての S B R（スチレン-ブタジエン共重合体ゴム）等と造粘剤としての C M C（カルボキシメチルセルロース）等と水とを適量加えた形の水系ペースト、あるいは結着剤・造粘剤としての P V D F（ポリフッ化ビニリデン）等と分散媒としての N M P（N-メチル-2-ピロリドン）等とを適量加えた形の有機系ペーストを調製する。そして、このペーストを銅芯材上に塗布し、乾燥させた後に所望の厚み・密度にまで圧延し、裁断・加工、集電体のリード溶接等を行って負極板とする。圧延に際しての負極合剤層の密度は、高密度に圧延成形した際の負極活物質粒子の破碎・崩壊や、芯材上からの粒子脱落・剥離の程度等を考慮して、およそ 1.6 g/cm^3 程度を上限にする場合が多い。しかし、それでも、同様に高密度に圧延成形を施した LiCoO_2 を主活物質とする正極、適度な機械的強度と空孔率を有する薄型ポリオレフィン製微多孔膜セパレータとを組み合わせることで、体積エネルギー密度で 350 Wh/L を超えるまでの高エネルギー密度化を図ることが可能となっている。

【 0 0 0 7 】

そして、ごく近年ではポータブル機器の小型化・薄型化設計を容易にできることから、負極と正極とセパレータとを概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回してなる電極群を角型の金属ケースあるいはアルミニウムラミネートケースに封入し非水電解液を注入した、「薄型、軽量」という付加価値も加えた高エネルギー密度のリチウム二次電池に対する市場からのニーズが高くなってきている。

【 0 0 0 8 】

以上のようなリチウム二次電池において必要とされる性能は多数ある。まず、さらなる電池の高エネルギー密度化という点に関しては、銅芯材上に形成させた負極合剤層をより一層高密度（具体的には、結着剤等も含めた負極合剤層の塗膜密度として $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 程度）に圧延成形する手法が一般に多く検討されている。しかし、黒鉛材の真密度は $2.22 \sim 2.24 \text{ g/cm}^3$ であるため、 1.6 g/cm^3 を超える合剤密度というのは極めて高い充填状態に相当する。従って、塗布した負極合剤層をロールプレス等で圧延する工程において、合剤層を所定の厚みにまで潰せない現象や、芯材上からの合剤層の剥離・脱落が顕在化したりするといった製造上の問題が、まず発生しやすい。

【 0 0 0 9 】

これら現象は、主に負極活物質である黒鉛粒子の種類によって支配されるケースが多い。本発明者等がこれまでに検討した経験則も含めると、およそ先述のII Iの炭素質メソフェーズに由来する特殊人造黒鉛粒子では、前者の高密度に潰せないという問題が出やすい。IIのコークス等に由来する人造黒鉛粒子では、後者の芯材上からの合剤層の脱落・剥離といった問題が発生しやすい。この原因として、IIIの炭素質メソフェーズに由来する特殊人造黒鉛粒子では、粒子間の滑り性が乏しいという点があげられる。同材料では製造工程の炭素化・黒鉛化工程において粒子間の融着が起こるのを緩和する目的で、前処理としてメソフェーズ粒子表層の不融化（緩い酸化処理）を行なう必要がある。このため得られた粒子表層は黒鉛化のあまり進行していない非晶質に近い状態になっている。つまり、同材を用いて作製した負極合剤の活物質粒子同士の接触は、実質上、非晶質炭素の接触である。層状構造を持たない非晶質炭素は黒鉛層状構造に特有な粒子間の静電反発（ π 電子の相互作用）が少ないため滑り性に乏しい。従って、これら材料

を負極活物質に用いた場合には、高密度の圧延に際して潰せないという問題が発生しやすい。そして、このような場合の対策として、例えば特開 2 0 0 1 - 2 3 6 9 5 0 号公報等においては黒鉛化 M C M B に塊状化天然黒鉛、ないしは鱗片状天然黒鉛粒子を助材として添加して負極合剤層を形成させることが提案されている。

【 0 0 1 0 】

また、II のコークス等に由来する人造黒鉛粒子では、黒鉛化後に粉碎・粒度調整を行って作製するのが一般的で、高密度（ないしはタップ密度）の高い粒子や比表面積の小さい粒子を得ることが困難である場合が多い。これが高密度圧延に際して合剤層の剥離・脱落を起こりやすくする一因と考えられる。すなわち、粒子が嵩高いために合剤層の高密度圧延に際して粒子の破碎・崩壊が起こったり、粒子の比表面積が大きいために合剤層中に添加した結着剤の大半が粒子表面に吸着してしまい、芯材・粒子間や粒子・粒子間の結着性がうまく保てなかったりする。このため、高密度の圧延に際して合剤層の脱落・剥離が起こりやすいものと推察される。

【 0 0 1 1 】

一方、これらに比較すると、I の天然黒鉛粒子は基本的に粒子表層まで黒鉛化が十分に進んでいるため、粒子間の静電反発が強く、滑り性が非常に大きい。このため、合剤密度が 1.6 g/cm^3 を超えるまでの高密度圧延も比較的容易で、製造上の問題は発生しにくい。しかし、その形状制御として例えば特開平 1 1 - 2 6 3 6 1 2 号公報にあるように、鱗片状粒子に塊状化（球形化）処理を加えたとしても、すべての粒子を完全に真球状に近い形に形状制御することは非常に困難であり、実際はかなりアスペクト比の大きい紡錘状（扁平状）粒子も多数混在した形に留まっている。従って、形状制御の程度にもよるが、合剤層の密度が 1.6 g/cm^3 を超えるような強い圧延を施した場合には、一部粒子の変形も伴いながら、紡錘状粒子が芯材の面方向に配向する現象（従来の鱗片状天然黒鉛粒子でよく知られた現象）が発生する。そして、① L i イオンを吸蔵・放出する黒鉛粒子のエッジ面が電解液の沖合い側に出にくくなって L i イオンの拡散性が低下し、ひいては、高率放電特性が低下する、② 電極の充放電の際に黒鉛粒子の

c軸方向の膨張・収縮が合剤層の厚み変化として反映されやすい(電極の膨張・収縮度合いが大きい)といった特性上の問題が発生する。

【 0 0 1 2 】

このように、天然黒鉛粒子では高密度圧延に際して粒子の配向（換言すると、粒子を形成する黒鉛結晶の配向）が起こり、電極性能が低下するという問題を踏まえて、特開 2 0 0 1 - 8 9 1 1 8 号、特開 2 0 0 2 - 5 0 3 4 6 号公報等においては、黒鉛化可能な骨材（主にコークス等）を黒鉛化可能なバインダー（タール、ピッチ等）と混合した後に炭素化し、これを粉砕した後に黒鉛化して、粒子内で黒鉛組織ないしは黒鉛結晶がランダムな方向に配向した人造黒鉛を作製し、リチウム二次電池用負極に用いることが提案されている。また、類似技術として、例えば特開 2 0 0 1 - 3 5 7 8 4 9 号公報に記されているような、製鉄プロセスから得られるキッシュ黒鉛（再結晶化黒鉛）をバインダーを用いて造粒して黒鉛化した材料を負極に用いる内容等がある。このようにして作製した人造黒鉛粒子を用いると、先述した高密度圧延に際しての合剤層の脱落・剥離という工程上の問題は出やすいが、高密度の電極圧延に際して粒子が芯材の面方向に配向しても、粒子内のランダムに存在する黒鉛結晶が影響を受けないので、上記した①、②に記した問題は比較的容易に回避することができる。

【 0 0 1 3 】

また、最近の 3 5 0 W h / L を超える高エネルギー密度設計のリチウムイオン二次電池においては、所定容積の電池ケース内に、より大量の負極活物質と正極活物質とを充填する必要がある。そのため、電池内部の残空間（ここでは、電池ケースの内容積から、正極、負極、セパレータ等の構成部材の体積を差し引いた値）が少なくなり、結果として電池設計容量に対する電解液量の割合（c c / m A h）が極端に小さくなる傾向にある。この結果、従来の比較的電解液量が多い設計の電池では見られなかった問題として、まず、高密度に圧延した負極合剤の内部にまで電解液が十分に浸透（含浸）せずに、高率での充放電特性や低温での放電特性が低下するといった問題が発生しやすい。この改善策としては、例えば特開 2 0 0 0 - 9 0 9 3 0 号公報に一部開示されているような、圧延（加圧成形）後にも適度な粒子円形度（球形度）が維持できるものであって、特定の平均粒

子径（ $10 \sim 35 \mu\text{m}$ ）を有し、粒度分布が比較的シャープで $4 \mu\text{m}$ 以下の微粉をあまり含まない類の黒鉛材を負極活物質粒子として用いるのが効果的である。従って、先述の塊状化（球形化）処理を施した天然黒鉛粒子や、黒鉛結晶がランダムな方向に配向した人造黒鉛粒子を最適な粒度に調整してやることによって、およそ対応することが可能である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このような高エネルギー密度設計のリチウム二次電池の別課題として、充放電サイクルの進行に伴う容量劣化が従来のものよりも大きいという問題がある。この原因としては、まず、充放電サイクルの進行に伴って負極黒鉛活物質粒子の割れや崩壊が発生すると、新規に形成された黒鉛エッジ面が電解液に露出することになり、これに伴って絶対量そのものがはじめから少ない電解液が分解消費されて電池の内部抵抗が増大することが挙げられる。また、電解液の分解生成物が負極表面に皮膜として堆積し、負極の充放電効率を低下させること等も主要因と考えられる。

【0015】

また、ごく近年の、負極と正極とセパレータとを概四角柱状ないしは楕円状に捲回してなる電極群を角型の金属ケースあるいはアルミニウムラミネートケースに封入し非水電解液を注入した、高エネルギー密度のリチウム二次電池では、一般にケースの強度が弱い。そのために、充放電サイクルの進行に伴って電解液の分解反応が起こると、これに伴って発生する分解ガスによって、電池内圧が上昇し、電池が厚み方向に変形する（膨れる）現象が起こる。また、このような電池で用いる概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回された電極群は、円筒型電池で用いる円柱（スパイラル）状に構成した電極群よりも負極合剤の膨張・収縮に伴う群捲回形状の変形（群挫屈）も発生しやすく、これらの要因も合わさってサイクル寿命特性が大幅に低下するという問題がある。

【0016】

このような、高エネルギー密度設計をしたリチウムイオン二次電池のサイクル寿命特性の劣化については、上述のような一応の劣化メカニズムの解釈が可能で

ある。従って、負極側からの改善策として、①電解液の分解消費を抑制するために、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊が進行しにくい（充放電サイクルの過程において電解液との反応性に乏しい）黒鉛粒子を活物質に使用すること、②充放電に伴う膨張・収縮の程度が少ない黒鉛粒子を使用すること、等が対策として容易に考えられる。そして本発明者等が、種々黒鉛材に関して鋭意検討を行なった結果、まず塊状化天然黒鉛粒子（または表面改質、表面被覆等を施した塊状化天然黒鉛）を負極の主活物質として使用した場合には、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が総じて人造黒鉛粒子よりも大きく、現在知られている各種の負極の保護皮膜形成用添加材（初期充電時に負極黒鉛粒子上で保護皮膜を形成し、サイクルに伴う電解液の分解反応を抑制する類のもの、代表的なものとしてビニレンカーボネート等）を電解液中に添加した系であっても、満足なサイクル寿命特性を与えるには到らなかった。そして、人造黒鉛種としては、先述のような黒鉛結晶がランダムな方向に配向した人造黒鉛粒子が、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が少なく、充放電に伴う膨張・収縮の程度も比較的小さいために、好適であることが判明した。

【 0 0 1 7 】

だが一方で、このような特開 2 0 0 1 - 8 9 1 1 8 号公報、特開 2 0 0 2 - 5 0 3 4 6 号公報等で開示された方法を経て作製された人造黒鉛粒子は、その作製過程において、炭素化・黒鉛化に際して粒子が強固に融着するので、黒鉛化後に強い粉砕を行なう必要がある。その結果、得られる黒鉛粒子の比表面積が大きくなってしまいう問題がある。負極黒鉛粒子の比表面積は、負極の初期不可逆容量、熱安定性（充電状態負極の耐熱性等）とおおよそ相関があることが経験的に知られている。粒子の比表面積が大きいと、初期の不可逆容量が大きくなり、熱安定性が低下する傾向にあるため、電池高容量化と安全性の観点から好ましくない。

【 0 0 1 8 】

以上の点から、上記の人造黒鉛粒子の改善策として、特開平 1 1 - 1 9 9 2 1 3 号公報においては、黒鉛化可能な骨材（コークス）を黒鉛化可能なバインダー（タール、ピッチ等）と混合した後に炭素化し、これに軽度の粉砕を行って、粉

状で黒鉛化する（つまり、黒鉛化後に粉碎を行わない）人造黒鉛の製法を開示している。ここでは、（１）炭素化の前にバインダーを酸化させて不融化する、（２）バインダー中に熱硬化性樹脂を加えることで炭素化に際しての融着を抑止する、（３）骨材とバインダーの混合で得られた混合物を熱硬化性樹脂で被覆することで炭素化に際しての融着を抑止する、といった手段で粒子の比表面積を $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ にまで低減させる内容が開示されている。そして、実施例中には平均粒子径（ D_{50} ）が $25 \sim 30 \mu\text{m}$ で BET 法による比表面積が $1.8 \sim 2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の人造黒鉛粒子の作製例が記載されている。

【 0 0 1 9 】

しかし、特定の出発原料（上記の公報中ではコークスとタール、ピッチ）を使用している限りにおいては、粒子の低比表面積化には限界がある。例えば、上記公報の実施例中に記載された D_{50} が $25 \sim 30 \mu\text{m}$ の黒鉛粒子に関しても、一例として、負極合剤ペーストの沈降性を少なくする（製造工程上のペーストの扱いを容易にして歩留まり等を上げる）ために、 D_{50} を多少下げて $20 \mu\text{m}$ 程度になるような粒度調整をしてやると、BET 比表面積は $3 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えてしまい、負極の初期不可逆容量が増大し、負極の熱安定性（耐熱性）が悪化する。また、上記公報中に記載された黒鉛粒子は、嵩密度（ないしはタップ密度）が他の黒鉛粒子に比べると小さい。従って、高密度の電極圧延に際して合剤層の脱落が起こりやすいという別の欠点を持ち合わせており、この点からも改良の余地が残されていた。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を鑑み、本発明はバルクメソフェーズピッチを粉碎して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または炭素質の熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を $700 \sim 1500^\circ\text{C}$ で炭素化し、さらに $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化して得た人造黒鉛粒子 A と、円形度の大きい球状黒鉛粒子 B との混合物からなる活物質を、銅芯材上に固定させた負極を用いたリチウム二次電池である。

【 0 0 2 1 】

ここで、本発明で負極の主黒鉛活物質として用いる人造黒鉛粒子Aに関しては、メソフェーズ小球体の重合成長で形成した溶融性の少ないバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を基材（黒鉛化可能な骨材）として用いる点が、先述の特開2001-89118号公報、特開2002-50346号公報、特開平11-199213号公報中で示された人造黒鉛粒子とは大きく異なる。なお、バルクメソフェーズピッチの粉碎粒に関しては、例えば、特開2001-23635号公報において、揮発分の低い形で形成させたバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を炭素化・黒鉛化すれば、炭素化に際して粒子の融着が起こらないために途中の粉碎工程を省くことができ、比表面積の小さいリチウム二次電池負極用黒鉛粒子を高収率で作製することができるといった特徴（利点）が開示されている。

【0022】

本発明のリチウム二次電池で用いる負極の人造黒鉛粒子Aは、基材としてこのような溶融性の少ないバルクメソフェーズピッチの粉碎粒を用い、混練・造粒のバインダーとしてもやはり後工程での溶融性が少ないピッチおよび／または熱硬化性樹脂を出発原料としたものである。この場合も炭化・黒鉛化に際して粒子の強固な融着が起こらず、途中の粉碎工程を省くことが可能となる。従って、こうして得られる人造黒鉛粒子Aは、先述したような、高エネルギー密度設計のリチウム二次電池でのサイクル寿命特性の改善、ならびに安全性（負極耐熱性）の向上という観点から最も好適と考えられる。すなわち、黒鉛結晶がランダムな方向に配向しており、比表面積が小さく、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が少ない人造黒鉛粒子になっている。また、基材のバルクメソフェーズピッチが易黒鉛化性で、コークス（その中でも、特に黒鉛化の進みやすいとされている針状コークス）に比べると、黒鉛化を施した際の黒鉛層状構造の発達が進みやすいため、より高容量の黒鉛活物質として得ることができる。

【0023】

そして、このような人造黒鉛粒子Aは嵩密度（ないしはタップ密度）が先述のコークスを基材（骨材）として作製した黒鉛粒子よりも大きくなる傾向がある。そのため、特に、造粒によって比較的大粒子化した黒鉛Aの空隙を埋める形で、円形度の大きい球状黒鉛粒子Bの適量を配して負極活物質を作製し、銅芯材上に

塗布する。このようにすれば、粒子の最密充填という点、および黒鉛粒子Bによって付与される粒子間の滑り性という点から、 1.6 g/cm^3 を超えるまでの高密度圧延に際しても合剤層の脱落等が殆ど生じることがない。また、高密度負極の電解液の浸透（含浸）性という点も含めて、極めて良好なリチウム二次電池の負極を得ることができる。

【 0 0 2 4 】

また、本発明で用いる人造黒鉛粒子Aは、コークスを基材（骨材）として作製した黒鉛粒子や他の一般的な炭素質メソフェーズ由来の特殊人造黒鉛粒子よりも、高率充電や低温充電時のLiイオンの受け入れ性能が高い傾向にある。そのため、本発明のリチウム二次電池では、例えば低温の高率充放電サイクル特性にも優れるといった副次的な改善効果も期待することが可能である。

【 0 0 2 5 】

以上より、本発明は、正極、負極および非水電解液からなるリチウム二次電池であって、前記負極が、銅芯材および前記芯材上に固定された負極合剤層からなり、前記負極合剤層が、人造黒鉛粒子Aと、球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を含む。そして、前記人造黒鉛粒子Aは、黒鉛組織（黒鉛結晶）が粒子内でランダムに配向した等方性人造黒鉛粒子であって、（1）粉末X線回折法で求められる（002）面の面間隔 d_{002} が 3.362 \AA 以下、（2）密度 1.6 g/cm^3 にペレット成形してX線回折測定を行った場合の回折パターンにおける（002）面に帰属されるピーク強度 I_{002} と（110）面に帰属されるピーク強度 I_{110} との比： I_{002}/I_{110} が1000以下、（3）粒子の円形度が0.85～0.95、（4）レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率50%時の粒子径 D_{50} が $15 \sim 30 \mu\text{m}$ で、体積分率10%時の粒子径 D_{10} と体積分率90%時の粒子径 D_{90} との比： D_{10}/D_{90} が0.2～0.5、（5）タップ密度が 1.0 g/cm^3 以上、（6）BET法を用いて測定した比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

また、前記球状黒鉛粒子Bは、（1）粒子の円形度が0.88～1、（2）レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率50%時の粒子径 D_{50} が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、（3）粉末X線回折法で求められる（002）面の面間隔 d_{002} が3

357 Å以下、(4) BET法を用いて測定した比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

【0026】

前記人造黒鉛粒子Aは、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を $700 \sim 1500^\circ\text{C}$ で炭素化し、さらに $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化して得られる。

【0027】

前記球状黒鉛粒子Bの前記活物質全体に占める混合比率は、5～45重量%であることが好ましい。

前記正極と、前記負極とは、セパレータを介して捲回されて電極群を構成しており、角型の金属ケースあるいはアルミニウムラミネートケースに封入されていることが好ましい。

前記負極合剤層は、さらに、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤とセルロース系造粘剤とを含むことが好ましい。

前記球状黒鉛粒子Bは、天然黒鉛粒子および／または部分的に表面だけを非晶質化する改質処理がなされた天然黒鉛粒子であることが好ましい。

前記ゴム状結着剤の添加量は、前記活物質100重量部に対して3重量部以下であり、前記負極合剤層の密度は、 $1.6 \sim 1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、前記負極合剤層の厚みは、 $40 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明は、人造黒鉛粒子Aと、円形度の大きい球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を銅芯材上に固定させた負極を用いたリチウム二次電池に関する。前記人造黒鉛粒子Aは、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材と軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を $700 \sim 1500^\circ\text{C}$ で炭素化し、さらに $2500 \sim 3000^\circ\text{C}$ で黒鉛化した粒子である。

【0029】

上記人造黒鉛粒子Aの製造法において、バルクメソフェーズピッチを粉砕して作製した基材の平均粒子径は、 $7 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ピッチおよび／または熱硬化性樹脂は、基材100重量部あたり、8～25重量部であることが好ましい。

【0030】

本発明によると、主に負極の主活物質である人造黒鉛粒子Aの黒鉛構造が十分に発達していること、黒鉛結晶がランダムな方向に配向していること、BET比表面積が小さく、充放電サイクルの進行に伴う粒子の割れ・崩壊の程度が少ないこと等に由来して、 350Wh/L を大きく超える高エネルギー密度のリチウム二次電池の設計が可能となる。同時に、充放電サイクルの進行に伴う負極上での電解液分解等に起因する電池容量の劣化が非常に少なく、安全性（耐熱性能等）も高いレベルに確保されたリチウム二次電池を提供することが可能になる。

【0031】

本発明のリチウム二次電池の好ましい形態としては、前記負極と、正極とを、セパレータを介して概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回してなる電極群を、角型の金属ケースあるいはアルミニウムラミネートケースに封入し、非水電解液を注入した形態が挙げられる。このような形態のリチウム二次電池でも、やはり上記したような人造黒鉛粒子Aの特徴に由来して、高エネルギー密度であるとともに充放電サイクルの進行に伴う電池容量の劣化が抑制される。また特に、このような形態の電池において特有の現象である、負極からの分解ガスによって電池ケースが厚み方向に変形する現象（膨れ）や、負極合剤層の膨張・収縮に伴う群捲回形状の変形（群挫屈）についても、高いレベルで抑制することが可能である。同時に、電池としての安全性（耐熱性能等）も高い水準に確保することができる。

【0032】

本発明のリチウム二次電池においては、負極合剤の結着剤としてブタジエン単位を含むゴム状結着剤を、また、その練合時にCMC等のセルロース系造粘剤を用いることが好ましい。すなわち、人造黒鉛粒子Aと円形度の大きい球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤とセルロース系造粘剤とで銅芯材上に固定させた負極を用いることが好ましい。

なお、前記セルロース系造粘剤には、セルロースまたは各種セルロース誘導体からなる高分子を用いることができる。なかでも少量で高い粘弾性を与えることができることから、カルボキシメチルセルロースが好ましい。

【 0 0 3 3 】

一般にリチウム二次電池の負極の作製に際しては、2通りの方法がある。1つは黒鉛活物質粒子に結着剤としてのSBR（スチレンーブタジエン共重合体ゴム）等と造粘剤としてのCMC（カルボキシメチルセルロース）等と水とを適量加えた形の水系ペーストを芯材に塗工する場合である。もう一つは結着剤・造粘剤としてのPVDF（ポリフッ化ビニリデン）等と分散媒としてのNMP（N－メチル－2－ピロリドン）等とを適量加えた形の有機系ペーストを芯材に塗工する場合である。

【 0 0 3 4 】

そして、前者の水系ペーストの方が、練合や塗工に際しての塗料としてのレオロジー安定性は乏しいものの、得られた負極を用いてリチウム二次電池を作製した場合に、電解液が黒鉛活物質粒子上で還元分解される反応を抑制できる点が多く、検討から明らかとなってきた。例えば、初期の負極の不可逆容量の低減や、充電状態にある電池を高温下で保存した場合の負極上での電解液の還元分解（ガス発生）の抑制、電池の充放電サイクルに伴う同様のガス発生反応の抑制に対しては非常に効果的である。最近の文献の中では、例えば特開2001-076731号公報等の一部関連する記述も散見される。このように、生産性よりは、むしろ電池の実特性を重視する場合、負極に水系のペーストを採用することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

次に、本発明で用いる人造黒鉛粒子Aと球状黒鉛粒子Bに関する物性値について説明する。

まず、バルクメソフェーズピッチを粉碎して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を700～1500℃で炭素化し、さらに2500～3000℃で黒鉛化して得た粒子からなる人造黒鉛粒子Aは、黒鉛組織が粒子内でランダムに配向した等方性人造黒

鉛粒子である。そして、その物性は、(1) 粉末 X 線回折法で求められる (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 3. 3 6 2 Å 以下、(2) 密度 1. 6 g / c m³ にペレット成形して X 線回折測定を行った場合の回折パターンにおける (0 0 2) 面に帰属されるピーク強度 I_{002} と (1 1 0) 面に帰属されるピーク強度 I_{110} との比: I_{002} / I_{110} が 1 0 0 0 以下、(3) 粒子の円形度が 0. 8 5 ~ 0. 9 5、(4) レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が 1 5 ~ 3 0 μ m で、体積分率 1 0 % 時の粒子径 D_{10} と体積分率 9 0 % 時の粒子径 D_{90} との比: D_{10} / D_{90} が 0. 2 ~ 0. 5、(5) タップ密度が 1. 0 g / c m³ 以上、(6) B E T 法を用いて測定した比表面積が 1 m² / g 以下である。

【 0 0 3 6 】

ここで、体積分率 x % 時の粒子径 D_x とは、横軸 a が粒子径を、縦軸 b が粒子数を示す a - b 座標系に表した体積基準の粒度分布において、a 値の小さな粒子から体積を積算してゆき、累積体積が全体の x % となるときの a 値で表される。

【 0 0 3 7 】

造粒粒子に対して (0 0 2) 面の面間隔 d_{002} が 3. 3 6 2 Å 以下に達するまでの十分な黒鉛化を行なうことで、可逆容量が 3 4 0 m A h / g を超える高容量の黒鉛粒子にすることができる。

また、基材 (バルクメソフェーズピッチ粉碎粒) の粒度や、バインダー (ピッチおよび / または熱硬化性樹脂) の配合比率、混練・造粒条件等を調整して、粒子の円形度が 0. 8 5 ~ 0. 9 5、粒子径 D_{50} が 1 5 ~ 3 0 μ m で、比: D_{10} / D_{90} が 0. 2 ~ 0. 5 となるようにしてやれば、練合や塗工のハンドリング性に優れると共に、高密度電極にした際の電解液の浸透性 (含浸性) にも優れた負極合剤を与えることが可能となる。

なお、粒子の円形度は、粒子像を平面上に投影した場合の、粒子投影像と同一の面積を有する相当円の周囲長 l と粒子投影像の周囲長 L との比: l / L で与えられる。

【 0 0 3 8 】

また銅芯材上に、高密度に合剤塗布膜を形成し、これに弱いプレス圧で圧延を施して粒子にダメージを与えることなく高密度の負極を作製するという観点から

、人造黒鉛粒子Aのタップ密度は大きいことが好ましく、具体的にはタップ密度が 1.0 g/cm^3 以上であるものを用いる。

ただし、ここでのタップ密度は、900回のタッピングを行った場合に得られる値である。タップ密度は、タッピングの回数などの測定条件によって変化する。例えば、100回程度のタッピングでは不十分であるが、300～500回のタッピングを行えば、ほぼ一定の値に到達する。従って、900回のタッピングを行えば、タップ密度が一定の値に到達するのに十分である。

さらに、負極黒鉛粒子の比表面積と初期の不可逆容量、負極の熱安定性（充電状態負極の耐熱性等）との相関に照らして、本発明においてはBET法を用いて測定した比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と、非常に低いレベルに制御されたものを用いる。

【0039】

ここで、黒鉛構造が十分に発達しているとともに黒鉛結晶がランダムな方向に配向しており、上記の平均粒子径、粒度の範囲にあって、且つBET比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にまで抑制された人造黒鉛粒子というのは、現状、本発明者等が検討した限りにおいては、バルクメソフェーズピッチを粉碎して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、得られた造粒物を700～1500℃で炭素化し、さらに2500～3000℃で黒鉛化して得た粒子くらいしかないという点は特筆すべき点である。

【0040】

このような黒鉛粒子を主活物質に用いると、可逆容量が大きくて初期の不可逆容量が少なく、充放電レート特性にも優れるとともに充放電に伴う膨張・収縮が少なく、サイクル寿命特性にも優れて、かつ高い安全性も兼ね備えたほぼ理想的な負極とすることができる。

【0041】

前記球状黒鉛粒子Bの物性は、（1）粒子の円形度が0.88～1、（2）レーザー回折式粒度分布計を用いて測定した体積分率50%時の粒子径 D_{50} が5～15 μm 、（3）粉末X線回折法で求められる（002）面の面間隔 d_{002} が3.357 Å以下、（4）BET法を用いて測定した比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で

ある。

【 0 0 4 2 】

このような黒鉛粒子は、例えばある種の塊状化天然黒鉛粒子、ないしは人造黒鉛粒子の分級・粗粉除去等によって作製することが可能である。球状黒鉛粒子Bとして(002)面の面間隔 d_{002} が3.357Å以下と黒鉛化構造が非常に発達したものを選定すれば、黒鉛としての大きな可逆容量を期待することができる。同時に黒鉛に特有な粒子間の静電反発(π 電子の相互作用)も引き出せるため、球状黒鉛粒子Bを人造黒鉛粒子Aに対して部分的に添加して負極活物質とすれば、負極合剤の高密度の圧延成形を容易にすることができる。

【 0 0 4 3 】

そして、特に本発明では球状黒鉛粒子Bとして、鱗片状粒子ではなく、円形度が0.88~1と非常に高く、粒子径 D_{50} が5~15 μ mの範囲にあるものを用いる点を大きな特徴とする。このような円形度の高い粒子を用いれば、高密度圧延に際して、合剤表面近傍で球状黒鉛粒子Bが配向して合剤内部にまで電解液が十分に浸透(含浸)しにくくなるといった問題の発生を回避することができる。

【 0 0 4 4 】

また同時に、上記した範囲の平均粒子径の球状黒鉛粒子Bを、活物質全体に対する混合比率で5~45重量%の範囲となるように、人造黒鉛粒子Aと混合することが好ましい。このようにすれば、合剤層の形成(銅芯材上への合剤の塗工)に際しても、主材である黒鉛粒子Aの粒子間の空隙を埋める形で、球状黒鉛粒子Bを密に配置(充填)することが可能となり、高密度に圧延成形された合剤層の形成に対して最も好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、球状黒鉛粒子BのBET比表面積に関しては、低ければ低いほど好ましいが、平均粒子径を上記の範囲にまで微粒化したものでは、ある程度大きな値になってしまう。この点から、本発明においては、球状黒鉛粒子BのBET比表面積の上限として8m²/gというしきい値を設けている。

【 0 0 4 6 】

前記球状黒鉛粒子Bは、天然黒鉛粒子および/または表面改質がなされた天然

黒鉛粒子であることが好ましい。球状黒鉛粒子Bとして、特に天然黒鉛に由来するものを用いれば、黒鉛粒子Bから最も大きな可逆容量を得ることが期待できるため好ましい。また、原産地や不純物グレードの程度にもよるが、一般に天然黒鉛は、製造上、黒鉛化工程が必要となる人造黒鉛に比べて安価であるため、球状黒鉛粒子Bとして天然黒鉛由来のものを用いると、コスト的にも有利になる場合が多い。加えて、黒鉛負極の安全性（耐熱性）という観点から、球状黒鉛粒子はBET比表面積をできるだけ低くしたものであることが好ましい。そのためには、粒子表面を平滑化する改質処理（被覆処理等）がなされた天然黒鉛粒子を用いるのが最も好適である。粒子表面を平滑化する方法として、タール、ピッチ等の有機物で粒子表面を被覆し、これを炭素化ないしは黒鉛化する方法や、強い機械的衝撃・せん断力等を黒鉛粒子に加えてメカノケミカル反応によって表面を非晶質化して平滑化する方法などが挙げられる。

【0047】

負極合剤（または水系ペースト）中において、ブタジエン単位を含むゴム状結着剤の最適な添加量は、活物質重量に対して3重量%以下である。ブタジエン単位を含むゴム状結着剤は、ゴム微粒子の水性ディスパーションとしてペースト中に添加するケースが多く、形成された合剤層と銅芯材との結着強度等の兼ね合いによって添加量を決定するのが通常である。しかし、基本的にこれら粒子は絶縁体であるため、過剰に添加すると負極黒鉛活物質粒子の表層が絶縁体粒子で覆われることとなって負極の充放電特性が損なわれる。使用する負極黒鉛活物質粒子の平均粒子径、粒度、BET比表面積の大きさからして、本発明においてはその添加量を3重量%以下に抑える必要がある。

【0048】

また、銅芯材上に形成させた負極合剤層の最適な様態では、負極合剤層の密度が $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ であり、負極合剤層の厚みは $40 \sim 100 \mu\text{m}$ である。負極合剤層の密度を $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ と高く設定することで、 350 Wh/L を大きく超える高エネルギー密度のリチウム二次電池の設計が可能となる。ここで負極合剤層の厚みを $40 \sim 100 \mu\text{m}$ とするのは、合剤層厚みが $100 \mu\text{m}$ を超えると、合剤内層の活物質粒子へのLiイオンの拡散が困難となっ

て充放電レート特性の低下が起こる。また逆に、合剤層厚みを $40\ \mu\text{m}$ 未満にしようとする、黒鉛活物質粒子の D_{90} 値を $30\ \mu\text{m}$ 以下程度まで微粒子化する必要がある。本発明で主活物質として使用する造粒プロセスを経て作製される人造黒鉛粒子 A では、実質上ここまでの粒度調整を行なうのが非常に困難である。以上の理由から、本発明においては銅芯材上に形成させた負極合剤層の厚みを $40\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲に設定する。

【0049】

【実施例】

まず、本実施例中で用いる黒鉛活物質粒子（粉末）の物性測定法について説明する。

（1）（002）面の面間隔 d_{002} の測定

理学電機（株）製の粉末 X 線回折装置「RINT2000/PC」を用い、高純度シリコンを内部標準として加えた炭素粉末に対して単色の X 線を照射して、黒鉛の（002）面に対応するピークを測定した。そして、そのピーク位置を内部標準のシリコンのピークを標準として補正することにより、黒鉛層間隔に相当する d_{002} を算出した。なお、具体的な評価法は、日本学術振興会第 117 委員会にて規定されているものに準拠した。

【0050】

（2）ピーク強度比 I_{002}/I_{110} の測定

黒鉛粉末を特定のホルダに入れ、平圧プレスを用いて、密度 $1.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ のペレットに成形し、上記（1）と同じ X 線回折装置を用いて回折パターンを測定した。そして、（002）面に対応するピーク強度と（110）面に対応するピーク強度との比： I_{002}/I_{110} を算出した。ここでは、ピーク強度としてピークの高さを用いた。

【0051】

（3）粒子円形度の測定

（株）日立製作所製の走査式電子顕微鏡「S-2500」を用いて、黒鉛粒子（粉末）の倍率 1000 倍の像を得て、観察される粒子に関して、粒子投影像と同一面積を有する相当円の周囲長 l と粒子投影像の周囲長 L との比： l/L を 5

0個の粒子に対して測定し、その平均値を求めて粒子円形度を算出した。なお、このような測定は、フロー式粒子像分析装置を用いた粒子円形度の測定として、ホソカワミクロン（株）製シスメックスFPIA-1000等を用いても実施でき、ほぼ同じ値が得られる点を別の実験で確認した。

【0052】

(4) 体積基準の体積分率50%時の粒子径(D_{50})、および、体積分率10%時の粒子径 D_{10} と体積分率90%時の粒子径 D_{90} の測定

界面活性剤にポリオキシエチレンソルビタンモノウレートの2v o 1%水溶液を約1cc準備し、これを予め黒鉛粒子（粉末）に混合し、しかる後にイオン交換水を分散媒として、（株）堀場製作所製レーザー回折式粒度分布計「LA-700」を用いて、体積基準の体積分率50%時の粒子径（すなわち平均粒子径） D_{50} （メジアン）、体積分率10%時の粒子径 D_{10} および体積分率90%時の粒子径 D_{90} を得た。

【0053】

(5) タップ密度の測定

黒鉛粉末材料のタップ密度の測定法はJIS-K5101に規定されている。基本的にはこれに準じた以下の手順によってタップ密度を測定した。

ホソカワミクロン（株）製「パウダテスタPT-R」を用い、サンプルが通過する篩には目開き200 μ mの篩を使用した。20ccのタッピングセルに黒鉛粉末を落下させ、セルが満杯に充填された後、1回/秒でストローク長18mmのタッピングを900回行なって、その時のタップ密度を測定した。

【0054】

(6) BET比表面積の測定

大倉理研（株）製AMS-8000を用い、予備乾燥として350℃に黒鉛粉末を加熱し、15分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着による相対圧0.3におけるBET1点法によって比表面積を測定した。

【0055】

（負極黒鉛粒子の作製）

本実施例中では、以下の手順によって得られた負極黒鉛粒子に関して検討を行

なった。

1. 人造黒鉛粒子 A 1

減圧蒸留装置内にコールタールを入れ、減圧し、硝酸の存在下で 3 5 0℃で加熱攪拌してタールの高分子量化を図った後、さらにこれを 5 0 0℃で加熱してメソフェーズ化し、揮発分の少ないバルクメソフェーズピッチを得た。

このバルクメソフェーズピッチを冷却後に取りだし、回転衝撃型粉砕機（ファインミル）で平均粒子径が 1 3 μm になるように粉砕して基材を得た。

次に、この基材の 8 5 重量部にバインダーとしてのコールタールピッチ（軟化点 8 0℃）の 1 5 重量部を混合し、2 0 0℃で 1 2 0 分間、Z 型のニーダ内で混練した。このプロセスにおいて、混合物は次第に粘度を増し、造粒状態となった。

得られた造粒物を冷却後に取り出して解砕し、続いて黒鉛製の坩堝に入れてリードハンマータイプの連続焼成炉中、8 0 0℃、窒素雰囲気で炭素化（焼成）を行なった。

さらにこれを黒鉛製の坩堝に入れて、アチソンタイプの黒鉛化炉中 2 9 5 0℃、窒素雰囲気で黒鉛化した後、解砕と分級を行なって、体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が 2 3 μm の人造黒鉛粒子 A 1 を得た。

【 0 0 5 6 】

2. 人造黒鉛粒子 A 2

上記 1（人造黒鉛粒子 A 1 の場合）に記したのと同じプロセスで、バインダーとしてコールタールピッチの代わりにフェノール樹脂を用いること以外はすべて上記 1 と同じとして、体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が 2 3 μm の人造黒鉛粒子 A 2 を得た。

【 0 0 5 7 】

3. 球状黒鉛粒子 B 1

中国産の鱗片状天然黒鉛をカウンター式ジェットミルによって粉砕して、平均粒子径 D_{50} が 2 0 μm の鱗片状天然黒鉛とし、さらにこれを別のカウンター式のジェットミル内に導入して操作条件を調整し、高速気流中で粒子同士を衝突させることによって黒鉛粒子の形状制御（球形化）を行なった。そして、不純物（灰

分) を除去するためのフッ酸水溶液での洗浄を施した後にこれを乾燥させ、さらに強度の空気分級を行なって粗粉を除去し、 D_{50} が約 $10 \mu\text{m}$ の球状黒鉛粒子 B 1 を得た。

【 0 0 5 8 】

4. 球状黒鉛粒子 B 2

平均粒子径を $20 \mu\text{m}$ に調整した針状コークス (異方性コークス) 粉末を黒鉛製の坩堝に入れて、アチソンタイプの黒鉛化炉中 2950°C で黒鉛化した後、上記 3 (球状黒鉛粒子 B 1 の場合) と同様のカウンター式のジェットミル内に導入して操作条件を調整し、高速気流中で粒子同士を衝突させることによって黒鉛粒子の形状制御 (球形化) を行なった。そして、これに強度の空気分級を行なって粗粉を除去し、 D_{50} が約 $10 \mu\text{m}$ の球状黒鉛粒子 B 2 を得た。

【 0 0 5 9 】

5. 比較人造黒鉛粒子 C 1 (結晶がランダムに配向した人造黒鉛)

平均粒子径を $8 \mu\text{m}$ に調整した針状コークス (異方性コークス) 粉末の基材 50 重量部と、バインダーとしてのタールピッチ 20 重量部と、コールタール 15 重量部を加えてミキサー内で加熱混練して、造粒状態とした。

得られた造粒物を冷却後に取り出して解砕した後に、等方圧成形法によってブロック状にし、 800°C の温度で炭素化 (焼成) を行なった。さらにこれを黒鉛化炉中 2950°C で黒鉛化した後、ミルで粉碎し、分級を行なうことで体積分率 50 % 時の粒子径 D_{50} が $21 \mu\text{m}$ の比較人造黒鉛粒子 C 1 を得た。

【 0 0 6 0 】

6. 比較人造黒鉛粒子 C 2 (結晶がランダムに配向した人造黒鉛の黒鉛化度を高めたもの)

平均粒子径を $8 \mu\text{m}$ に調整した針状コークス (異方性コークス) 粉末の基材 50 重量部と、バインダーとしてのタールピッチ 20 重量部と、コールタール 15 重量部、さらに黒鉛化を促進させる触媒としての炭化硼素 (B_4C) 5 重量部を加えてミキサー内で加熱混練して、造粒状態とした。

得られた造粒物を冷却後に取り出して解砕した。続いてこれを等方圧成形法によってブロック状にし、 800°C の温度で炭素化 (焼成) を行なった。さらにこ

れをアルゴン雰囲気の中 2 8 0 0℃で黒鉛化した後、ピンミルで粉碎し、分級を行なうことで体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が $21\ \mu\text{m}$ の人造黒鉛粒子 C 2 を得た。

【 0 0 6 1 】

7. 比較人造黒鉛粒子 D (黒鉛化ミルド MCF)

3 6 0℃ 雰囲気下で溶融状態にあるバルクメソフェーズピッチ (石油ピッチ由来) をメルトブロー法によって紡糸し、表面酸化による不融化を行った上で 8 0 0℃ の炭素化 (焼成) を行なってマット状の炭化物を得て、これをさらに高速回転ミルで裁断・粉碎し、振動篩によって粗粉を除去して平均粒子径 $18\ \mu\text{m}$ の炭素繊維ミルド (ミルド MCF : MCF は、メソカーボンピッチベースドファイバーの略) を得た。そして、この炭素繊維ミルドに、黒鉛化を促進させる触媒としての炭化硼素 (B_4C) の 5 重量部を加えて、アルゴン雰囲気の中 2 8 0 0℃ で黒鉛化して、比較人造黒鉛粒子 D を得た。

【 0 0 6 2 】

8. 比較人造黒鉛粒子 E (黒鉛化 MCMB)

コールタールを 3 5 0℃ で加熱してメソフェーズ小球体を生成させ、これに溶剤添加を行なった後に、フィルタープレスを用いて小球体を分離抽出し、8 0 0℃ で炭素化 (焼成) した後に振動篩による分級を行なって、平均粒子径が $26\ \mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) を得た。そして、アチソンタイプの黒鉛化炉中 2 9 5.0℃ で黒鉛化した後、解砕と分級を行なって比較人造黒鉛粒子 E を得た。

【 0 0 6 3 】

9. 比較人造黒鉛粒子 F (黒鉛化バルクメソフェーズ)

上記 1 (人造黒鉛粒子 A 1 の場合) の前半に記したのとほぼ類似のプロセスで作製したバルクメソフェーズピッチをミルで粉碎し、体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が $20\ \mu\text{m}$ となるように調整した後、8 0 0℃ の温度で炭素化 (焼成) を行なった。これを黒鉛製の坩堝に入れて、アチソンタイプの黒鉛化炉中 2 9 5 0℃ で黒鉛化した後、解砕と分級を行なって比較人造黒鉛粒子 F を得た。

【 0 0 6 4 】

1 0 . 塊状化天然黒鉛粒子 G

スリランカ産の鱗片状天然黒鉛を圧密成形した後に、ミルによって粉碎して体積分率 5 0 % 時の粒子径 D_{50} が $21\ \mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛とし、不純物（灰分）を除去するためのフッ酸洗浄を施した後にこれを乾燥させた。そして、この鱗片状天然黒鉛粒子をハイブリダイゼーションシステム（チャンバー内に粒子を入れて、高速回転によって衝撃・せん断力を与えて形状を調整する手法）を用いた球形化と空気分級を行ない、塊状化天然黒鉛 G を得た。

【 0 0 6 5 】

1 1 . 表面被覆天然黒鉛粒子 H

上記 1 0 で作製した塊状化天然黒鉛 G の 1 0 0 重量部と、石油系ピッチの 5 重量部を加熱したミキサー内で混練した後、得られた混合物を 1300°C の焼成炉内で熱処理（アニール）して表面に付着させたピッチを炭素化し、続いて解砕と分級を行なうことで、表面被覆天然黒鉛 H を得た。

これら 1 1 種類の黒鉛粒子に関して測定した粉末物性データを整理して表 1 にまとめて示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

製法等	黒鉛粒子の種類	d002 [Å]	l002/l110	円形度	D ₅₀ [μm]	D ₁₀ /D ₉₀	タップ密度 [g/cm ³]	BET比表面積[m ² /g]
1	人造黒鉛粒子A1	3.360	390	0.88	23.3	0.33	1.06	0.4
2	人造黒鉛粒子A2	3.360	410	0.89	23.1	0.32	1.08	0.5
3	球状黒鉛粒子B1	3.354	1530	0.89	10.2	0.29	0.79	7.2
4	球状黒鉛粒子B2	3.356	1760	0.88	10.6	0.33	0.82	6.9
5	比較人造黒鉛粒子C1	3.363	610	0.86	21.3	0.17	0.83	3.8
6	比較人造黒鉛粒子C2	3.362	580	0.87	20.9	0.16	0.84	3.5
7	比較人造黒鉛粒子D (黒鉛化ミルトMCF)	3.357	980	0.65	18.5	0.23	1.09	1.3
8	比較人造黒鉛粒子E (黒鉛化MCMB)	3.359	540	0.96	27.2	0.41	1.40	0.7
9	比較人造黒鉛粒子F (黒鉛化ハルケマ/フーズ)	3.363	720	0.86	16.5	0.24	1.39	0.6
10	塊状化天然黒鉛粒子G(比較)	3.354	1480	0.91	17.9	0.33	0.97	6.3
11	表面被覆天然黒鉛粒子H(比較)	3.360	1350	0.92	19.5	0.43	1.08	2.6

【 0 0 6 7 】

ここに示した黒鉛粒子を用いてリチウム二次電池の負極作製を行う場合、いずれか 1 種を単独で負極活物質に用いることもできるし、2 種以上を所定の比率で混合して負極活物質に用いることもできる。

【 0 0 6 8 】

本発明者等がこれまでに種々の黒鉛粒子に関して検討してきた経験則からすると、銅芯材上に塗布した黒鉛合剤層をロールプレス等で圧延して合剤密度が 1.6 g/cm^3 を超えるような、（従来の電池設計に照らし合わせると）かなり高密度な負極を作製するに際しては、D、E、F の炭素質メソフェーズに由来する特殊人造黒鉛粒子を単独で活物質として用いた場合には、所定の密度にまで高密度化が出来ない（圧延に際して硬い）場合が多い。これは、これら材料はいずれも、製造工程の炭素化・黒鉛化工程の前段階で、実質上、メソフェーズ粒子表層が不融化（緩い酸化処理）を受けた形になっているため、粒子表層が黒鉛化のあまり進行していない非晶質に近い状態となっており、層状構造を持たない非晶質炭素は黒鉛層状構造に特有な粒子間の静電反発（ π 電子の相互作用）が少ないため、滑り性に乏しくなる点に起因すると考えられる。また、ここでは詳細を触れないが、本発明で用いる黒鉛粒子 A 1、A 2 も、予備検討として簡易的に銅芯材上に作製した塗膜に対して圧縮試験を実施したところ、D、E、F ほどではないが、比較的硬いという事前データが得られていた。

【 0 0 6 9 】

従って、本検討では、黒鉛粒子 A 1、A 2、D、E、F に関しては、円形度の大きい球状黒鉛粒子 B 1、ないしは B 2 を添加する形で活物質にすることが必須と考えられた。そこで、表 2 に一覧を示すような配合比率（重量比）の負極活物質 a ~ v の合計 22 種に関して検討を実施するものとした。

なお、黒鉛粒子 A 1 または A 2 のみを単独で用いた場合、仮に高密度な負極を作製できたとしても、充放電サイクルの繰り返しに伴う粒子の極板からの脱落が比較的起こりやすくなって劣化が起こればと考えられる。これは、粒子が比較的硬いため、充放電に伴う負極合剤層の膨張・収縮の際に、応力を分散させることができないと予想されるからである。

一方、球状黒鉛粒子 B 1 または B 2 を単独で用いた場合には、充放電サイクルの繰り返しの伴う容量劣化や、表面積が大きいことに起因する安全性の問題が生じるものと考えられる。

【0 0 7 0】

【表 2】

活物質番号	黒鉛粒子の配合比率等
負極活物質 a	人造黒鉛粒子 A1: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 b	人造黒鉛粒子 A1: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 c	人造黒鉛粒子 A2: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 d	人造黒鉛粒子 A2: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 e	比較人造黒鉛粒子 C1 = 100
負極活物質 f	比較人造黒鉛粒子 C1: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 g	比較人造黒鉛粒子 C1: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 h	比較人造黒鉛粒子 C2 = 100
負極活物質 i	比較人造黒鉛粒子 C2: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 j	比較人造黒鉛粒子 C2: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 k	比較人造黒鉛粒子 D: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 l	比較人造黒鉛粒子 D: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 m	比較人造黒鉛粒子 E: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 n	比較人造黒鉛粒子 E: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 o	比較人造黒鉛粒子 F: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 p	比較人造黒鉛粒子 F: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 q	塊状化天然黒鉛粒子 G = 100
負極活物質 r	塊状化天然黒鉛粒子 G: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 s	塊状化天然黒鉛粒子 G: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25
負極活物質 t	表面被覆天然黒鉛粒子 H = 100
負極活物質 u	表面被覆天然黒鉛粒子 H: 球状黒鉛粒子 B1 = 75: 25
負極活物質 v	表面被覆天然黒鉛粒子 H: 球状黒鉛粒子 B2 = 75: 25

【0 0 7 1】

(負極の作製)

負極活物質 a の 1 0 0 重量部に、カルボキシメチルセルロース (CMC) の 1 重量% 水溶液の 1 0 0 重量部と、結着剤であるスチレンブタジエンラバー (SBR) の水性ディスパージョンを加えて十分に混練して、合剤スラリを作製した。ここで SBR の添加量に関しては、負極活物質 a の 1 0 0 重量部に対する固形分 (ゴム成分) の比率が 2 重量部となるように、その添加量を調整した。

こうして作製したスラリを銅箔 (厚み $10 \mu\text{m}$) の両面に塗工機を用いて一定厚みに塗布し、 100°C の熱風で乾燥させ、その後、ロールプレスを用いて圧延して合剤層の密度 (CMC、SBR の重量も含めた値) が 1.7 g/cm^3 で、その厚みが $70 \mu\text{m}$ (電極の厚みとして約 $150 \mu\text{m}$) となるように調整した。

そして、これを所定の大きさに裁断加工して、集電のためのニッケル製リードを取りつけて負極 a とした。また、負極活物質 b ~ v に関しても、すべて上記と同様として、各負極活物質の符号に対応する負極 b ~ v を作製した。

【 0 0 7 2 】

(正極の作製)

本検討においては、正極の活物質として、 Co_3O_4 と Li_2CO_3 の混合物を大気雰囲気下 950°C で焼成後、粉碎・粒度調整して作製した LiCoO_2 を使用した。正極板の作製に際しては、正極活物質の 100 重量部に、導電材としてのアセチレンブラック (AB) の 3 重量部を加えて乾式のみキサー内で十分に混合分散した後、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVDF) の 5 重量部を添加し、溶剤の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を適宜加えながら混練して合剤スラリを作製した。こうして作製したスラリをアルミニウム箔 (厚み $20\mu\text{m}$) の両面に塗工機を用いて一定厚みに塗布し、 100°C のドライエアで乾燥させ、ロールプレスを用いて圧延して合剤層の密度 (AB と PVDF の重量も含めた値) が $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ で、その厚みが $70\mu\text{m}$ (電極の厚みとして約 $160\mu\text{m}$) となるように調整した。そして、これを所定の大きさに裁断加工して、集電のためのアルミニウム製リードを取りつけて正極とした。

【 0 0 7 3 】

(リチウム二次電池の作製)

上記のような手順で作製した負極 a と、 LiCoO_2 正極、および両者を物理的に隔絶するためのポリエチレン多孔膜セパレータ (厚み $25\mu\text{m}$) に関し、余分な水分を除去する目的で、負極と正極は 100°C で 8 時間、セパレータは 50°C で 12 時間の真空乾燥をそれぞれ実施した。

【 0 0 7 4 】

続いて、負極 a および正極、セパレータを挟持して捲回し、図 1 中に示したような概四角柱状 (横断面形状がおよそ長形状) の極板群 1 を形成した。この概四角柱状の極板群 1 を 533048 サイズ (厚さ 5.3mm × 幅 30mm × 高さ 48mm) の角型アルミニウム合金製電池ケース 4 に挿入して、上部の封口板 5 に正極リード 2 を、絶縁性ガスケットにより封口板とは電氣的に隔絶された負極

端子 6 に負極リード 3 をそれぞれ溶接した後、封口板 5 をレーザー溶接によって電池ケース 4 に接合し、続いて封口板に具備した注入口より非水電解液を注入・真空含浸させた。

【 0 0 7 5 】

そして、注入口が開いたままの状態では初回の部分充電を施し、初回充電の初期段階に負極上で皮膜形成に伴って電解液分解等が起こり発生するガスを十分に拡散除去させた後に、注入口にアルミニウム合金製の封栓 7 をかぶせてこれをレーザーで溶融し、固化させて、注入口を密封し、負極 a の評価に対応したリチウム二次電池 a（設計容量が 8 0 0 m A h）とした。また、負極 a の代わりに負極 b ～ v を用いること以外はすべて上記と同じとして、それぞれの負極に対応するリチウム二次電池 b ～ v を作製した。ここで、極板群の構成、正・負極リードの溶接、封口板のケースへの接合、電解液の注入・含浸、初回の部分充電、封栓による密閉化の各工程は、すべて露点が - 4 0 ℃ 以下のドライエア雰囲気下で実施した。

【 0 0 7 6 】

また、非水電解液に関しては、ここではエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とジエチルカーボネート（DEC）とを体積比 1 : 2 : 1 で混合した溶媒に、1. 0 M（M：モル/L）の濃度となるように LiPF_6 を溶解させた溶液を使用した。また、上記注液後、電池の初回の部分充電に関しては、2 0 ℃ 雰囲気下で、充電レート 0. 1 C（ここでは 1 C = 8 0 0 m A と仮定して 8 0 m A）で 2 時間実施するものとした。

【 0 0 7 7 】

（電池特性評価）

上記で作製したリチウム二次電池に対し、以下の項目に関して電池特性の評価を実施した。

【 0 0 7 8 】

① 不可逆容量の測定

上記で作製した 2 2 種のリチウム二次電池に対して、まず以下のパターンで充放電サイクルを 3 サイクル行なった。

- ・ 充電： 定電流方式 0.2C (160 mA)、終止電圧 4.1 V
- ・ 放電： 定電流 0.2C (160 mA)、放電カット電圧 3.0 V
- ・ 雰囲気温度： 20℃

そして、以下の計算によって、各電池の初期不可逆容量を算出した。

初期不可逆容量 = { (電池作製時の初回部分充電容量：160 mAh) + (上記3サイクルの合計充電容量) - (上記3サイクルの合計放電容量) } / 3

【0079】

②高率放電特性

続いて、不可逆容量の測定が終わった22種のリチウム二次電池に、以下に示す充放電試験を行って、放電容量の比率 (2C放電容量 C_2 と0.2C放電容量 $C_{0.2}$ との比率： $C_2/C_{0.2}$) を算出して各電池の高率放電特性を評価した。ここで、試験に際しての雰囲気温度は20℃とした。

第1サイクル

- ・ 充電： 定電流定電圧方式 0.7C (560 mA)、
充電制御電圧 4.2 V、合計充電時間 2.5 時間
- ・ 放電： 定電流 0.2C (160 mA)、放電カット電圧 3.0 V

第2サイクル

- ・ 充電： 定電流定電圧方式 0.7C (560 mA)、
充電制御電圧 4.2 V、合計充電時間 2.5 時間
- ・ 放電： 定電流 2C (1600 mA)、放電カット電圧 3.0 V

【0080】

③低温放電特性

また、不可逆容量の測定が終わった22種のリチウム二次電池に対して、②とは異なる以下に示す充放電試験を行って、放電容量の比率 (-10°C 下1Cでの放電容量 C_{-10} と、 20°C 下1Cでの放電容量 C_{20} との比率： C_{-10}/C_{20}) を算出することにより、低温放電特性を評価した。

【0081】

第1サイクル

- ・ 充電： 定電流定電圧方式 0.7C (560 mA)、

充電制御電圧 4 . 2 V、合計充電時間 2 . 5 時間、
雰囲気温度 2 0 ℃

- ・ 放電： 定電流 1 C (8 0 0 m A)、放電カット電圧 2 . 5 V
(容量は 3 . 0 V までの放電量で算出)、雰囲気温度 2 0 ℃

第 2 サイクル

- ・ 充電： 定電流定電圧方式 0 . 7 C (5 6 0 m A)、
充電制御電圧 4 . 2 V、合計充電時間 2 . 5 時間、
雰囲気温度 2 0 ℃
- ・ 放電： 定電流 1 C (8 0 0 m A)、放電カット電圧 2 . 5 V
(容量は 3 . 0 V までの放電量で算出)、雰囲気温度 - 1 0 ℃

【 0 0 8 2 】

④ サイクル寿命特性

さらに、不可逆容量の測定が終わった 2 2 種のリチウム二次電池に対して、以下の充放電を 5 0 0 サイクル繰り返して、5 0 0 サイクル時の容量 C_{500} と初回サイクルの容量 C_{ini} とを比較して、サイクル容量の維持率 (C_{500}/C_{ini}) を測定した。また、上記のような角型リチウム二次電池に特有の現象として現れる、サイクルに伴う厚み方向への電池ケースの膨れ（膨張）についても、初期からのケースの膨れ量 (mm) として測定した。

【 0 0 8 3 】

- ・ 充電： 定電流定電圧方式 0 . 7 C (5 6 0 m A)、
充電制御電圧 4 . 2 V、合計充電時間 2 . 5 時間
- ・ 充電後休止： 3 0 分
- ・ 放電： 定電流 0 . 7 C (5 6 0 m A)、放電カット電圧 3 . 0 V
- ・ 放電後休止： 3 0 分
- ・ 評価雰囲気温度： 2 0 ℃

【 0 0 8 4 】

以上の電池評価の結果を表 3 にまとめて示す。この表中では、電池 a を用いた場合の値を 1 0 0 として規格化し、各電池 b ~ v の性能を比較する形で整理した。

これより、本発明における電池 a ～ d は、天然黒鉛を主体とした負極を用いた電池 q ～ v に比べると、すべての特性において明らかに優れており、また人造黒鉛を主体とした負極を用いた電池 e ～ p と比較しても、若干不可逆容量が大きいという欠点はあるが、放電レート比率、低温放電特性、500 サイクル時容量維持率といった他特性に優れており、電池膨れという点においても十分に抑制ができていることが解る。

【 0 0 8 5 】

【表 3】

電池の種類	初期 不可逆容量	高率放電特性	低温放電特性	サイクル寿命特性	
				容量維持率	電池ケース膨れ量
電池a(本発明)	100(基準)	100(基準)	100(基準)	100(基準)	100(基準)
電池b(本発明)	98	101	102	103	98
電池c(本発明)	99	102	101	101	101
電池d(本発明)	99	104	103	103	99
電池e(比較例)	95	95	89	91	128
電池f(比較例)	96	97	90	92	129
電池g(比較例)	94	98	88	93	125
電池h(比較例)	98	98	91	92	123
電池i(比較例)	99	99	89	91	120
電池j(比較例)	97	100	90	92	117
電池k(比較例)	98	98	92	98	121
電池l(比較例)	96	98	91	98	118
電池m(比較例)	92	100	93	82	144
電池n(比較例)	91	99	92	83	139
電池o(比較例)	104	94	91	85	155
電池p(比較例)	105	95	89	86	150
電池q(比較例)	130	95	99	62	238
電池r(比較例)	133	93	98	65	215
電池s(比較例)	128	92	100	66	209
電池t(比較例)	112	97	100	81	185
電池u(比較例)	111	98	101	82	165
電池v(比較例)	115	95	100	85	172
備考	値が大きいほど 不可逆容量が大	値が大きいほど 放電レート比率が良好	値が大きいほど 低温放電が良好	値が大きいほど 容量維持が良好	値が大きいほど 膨れ量が大

【 0 0 8 6 】

このように、本発明の電池 a ～ d が他より優れるという傾向が得られた理由は、負極の主活物質である人造黒鉛粒子 A の粉末物性に負う部分が大きいと考えられる。まず、高率放電特性が高い点については、人造黒鉛粒子 A 1、A 2 がその製造プロセスからして、十分に発達した黒鉛結晶がランダムな方向に配向した粒子になっているため（粉末物性値： I_{002}/I_{110} 値が十分に小さいため）と考えられる。すなわち、本実施例のように合剤密度（CMC、SBR の重量も含めた値）が 1.70 g/cm^3 に達するような高密度負極内で一部の黒鉛粒子が銅芯材の面方向に配向しても、粒子内のランダムに存在する黒鉛結晶子はその配向の

影響を受けず、黒鉛粒子と電解液との間でのLiイオンの吸蔵・放出が円滑に進行しうる形態が保持されたためと推察される。

【0087】

低温放電特性に関しては、負極合剤の電子伝導性（極板抵抗）が強く支配していると推測される。本発明の電池a～dで用いた人造黒鉛粒子A1、A2は、まず、基材のバルクメソフェーズピッチが針状コークスよりも易黒鉛化性であり、黒鉛化によって黒鉛結晶構造が十分に発達している。そのため、針状コークスを基材に用いた黒鉛粒子C1、C2（電池e～j）に比べると、粒子そのものの電子伝導性が高い。また、電池k、lに用いた炭素質メソフェーズ由来の他の人造黒鉛粒子D（黒鉛化ミルドMCF：細長い柱状）、電池m、nに用いた黒鉛粒子E（黒鉛化MCMB：真球形状）に比べると、粒子A1、A2は形状が適度な塊状をなしている。そのため、粒子A1、A2は、黒鉛粒子B1、B2と多数の接点を確保でき、負極合剤としての電子伝導性が高くなる。従って、低温放電に際しての放電電圧の低下の度合いが少なくなつて、高い低温放電特性を確保したと考えられる。また、人造黒鉛粒子F（黒鉛化バルクメソフェーズ）を用いた電池o、pとの低温放電特性の差に関しては、先記の高率放電に関して記したような、負極黒鉛粒子A1、A2内では黒鉛結晶がランダムな方向に配向して存在する点が支配的になったものと考えられる。

【0088】

ところで、表3から明らかなように、例えば比較人造黒鉛粒子C1だけを単独で用いた電池eと、比較人造黒鉛粒子C1および球状黒鉛粒子B1もしくはB2との混合物を用いた電池f、gとを比較すると、性能上、大きな差異は見られない。このことは、人造黒鉛粒子A1またはA2の代わりに比較人造黒鉛粒子C1を用いたとしても、本発明と同様の効果が得られないことを示している。つまり人造黒鉛粒子A1またはA2と、球状黒鉛粒子B1またはB2との組み合わせにおいて、特に優れた特性の負極や電池を得ることができると言える。

【0089】

なお、比較人造黒鉛粒子C1だけを単独で用いた電池eの負極では、圧延の際に、人造黒鉛の微粉を生成し、これが球状黒鉛粒子B1またはB2と同様の作用

を担っているために、電池 e と電池 f、g との間に特性上の差違が現れないものと推測される。負極 e の圧延の際に人造黒鉛の微粉が生成すると考えられるのは、比較人造黒鉛粒子 C 1 の製造工程が黒鉛の粉碎工程を有するため、一次粒子の結合が弱くなっていると考えられるからである。

【 0 0 9 0 】

本発明の電池 a ～ d では、充放電サイクル特性が他より優れ、充放電に伴う電池膨れの程度も少ないという点に関しては、以下が主な要因と考えられる。

(1) 本発明の電池で用いたような負極活物質粒子 a ～ d では、人造黒鉛粒子 A 1 ないしは A 2 の空隙を埋める形で球状黒鉛粒子 B 1 ないしは B 2 が最適に配置しているので、合剤密度が 1.70 g/cm^3 に達するような高密度負極にしても合剤層の表面付近にある黒鉛粒子が破碎・崩壊等を起こして銅芯材の面方向に配向し、合剤内への電解液の浸透性(含浸性)を妨げることがない。つまり、合剤層内部までの高い電解液の浸透性(含浸性)が確保されるので、長期のサイクルで電解液の分解・減少が一部起こっても円滑な充放電反応が確保される。

(2) 主活物質の人造黒鉛粒子 A 1、および A 2 の黒鉛結晶子がランダムな方向に配向しているため、充放電サイクルの繰り返し(Li イオンの挿入・脱離)に伴う粒子としての膨張・収縮の程度が少なく、負極の厚み増加(膨潤)の程度が少ない。

(3) 前記(2)にも関連するが、人造黒鉛粒子 A 1、および A 2 は充放電サイクルの繰り返しのに伴う粒子の膨張・収縮の程度が少ないために、サイクルの進行に際しての黒鉛活物質粒子の割れが発生しにくく、黒鉛活物質粒子の割れ(新規黒鉛エッジ面の露出)に併発して起こる、ガス発生を伴った電解液の分解消費反応が抑制される。

(4) 炭素質メソフェーズ由来の人造黒鉛粒子では一般に低い傾向にある高率充電時の Li イオンの受け入れ性能が、主活物質の人造黒鉛粒子 A 1 ないしは A 2 では、バルクメソフェーズピッチ粉碎粒のピッチないしは熱硬化性樹脂との造粒・黒鉛化によって粒子表面の濡れ性(表面官能基の種類や濃度に依存する)が変化することで比較的高い水準にまで改善されて、充放電サイクルの進行に伴う負極表面への金属リチウムの析出現象が抑制される。

【 0 0 9 1 】

また特に、本発明の電池 a ～ d が、人造黒鉛粒子 A 1、A 2 と製法的に類似した人造黒鉛粒子 C 1、C 2 を用いた電池 e ～ j に比べて充放電サイクル特性に優れる理由については、詳細なメカニズムは解明できないが、以下のような点が考えられる。

(5) 人造黒鉛粒子 A 1、A 2 は炭素化・黒鉛化の後に粉碎工程を行なわないため、円形度が大きくてタップ密度の高い粒子となっており、これを用いて作製した高密度負極中の粒子の破碎（崩壊）の程度が、人造黒鉛粒子 C 1、C 2 を用いて作製した高密度負極 e ～ j に比較して少ない。

(6) 人造黒鉛粒子を作製するに際して使用した基材炭素源の差（バルクメソフューズピッチ粉碎粒と針状コークスとの差）として、上記（2）、（3）に記した充放電サイクルによる黒鉛粒子の割れの進行度合いが、人造黒鉛粒子 A 1、A 2 の方が少ない。なお、この点を示唆するデータとして、初期 1 0 サイクルの充放電を繰り返した電池（放電状態）と 5 0 0 サイクル後の電池（放電状態）を分解して負極合剤を抽出・洗浄し、B E T 法によって活物質粒子の比表面積を測定したところ、電池 a ～ d （負極 a ～ d ）の方が電池 e ～ j （負極 e ～ j ）よりも初期から粒子の比表面積が少なく、また、サイクルに伴う粒子の比表面積の増加度合いも少ない点が実際に確認できた。

【 0 0 9 2 】

（安全性試験）

安全性という観点で、リチウム二次電池の黒鉛負極は、一般に電池の熱安定性との相関が強いと考えられている。ここで、熱安定性（熱暴露）という点でのリチウム二次電池での評価法・評価基準等に関しては、各種規格・ガイドラインがあって決して統一されたものではないが、本検討では、比較的厳しく、かつ負極種の違いがなるべく明確に反映される条件として、以下の条件で電池の耐熱試験を行なった。

【 0 0 9 3 】

まず、上記の負極 a ～ v に対応する 2 2 種のリチウム二次電池を 2 0 ℃ 雰囲気下、充電レート 0. 1 C （8 0 m A ）の定電流、および 2 時間の定電圧保持で 4

3 Vまでの充電を行った。そして、この電池に熱電対をとりつけて表面温度をモニターできる形として、20℃雰囲気恒温槽内で宙づりとし、恒温槽の温度を5℃/分で165℃まで昇温した後に165℃で保持するという試験を行なった。この試験においては、恒温槽の温度を165℃に保持しても、電池表面温度は主に充電状態にある負極黒鉛活物質粒子が一部分解反応（発熱反応）を起こすことによって165℃以上の温度にまで到達する。そして、この際の最高到達温度が極端に高いと電池内部の負極（ないしは正極の）連鎖的な発熱反応（熱暴走反応）を引き起こしてしまい、電池が発火する。この観点から、このような試験を行なった場合の電池の最高到達温度が低いものほど、電池の安全性が高いと言える。結果をまとめて表4に示す。

【0094】

【表4】

電池の種類	電池の 最高到達温度 [℃]	電池の種類	電池の 最高到達温度 [℃]
電池a(本発明)	169	電池n(比較例)	174
電池b(本発明)	169	電池o(比較例)	175
電池c(本発明)	169	電池p(比較例)	174
電池d(本発明)	168	電池q(比較例)	184
電池e(比較例)	178	電池r(比較例)	188
電池f(比較例)	179	電池s(比較例)	187
電池g(比較例)	177	電池t(比較例)	175
電池h(比較例)	179	電池u(比較例)	181
電池i(比較例)	183	電池v(比較例)	180
電池j(比較例)	181		
電池k(比較例)	177		
電池l(比較例)	176		
電池m(比較例)	175		

【0095】

この結果から、耐熱試験での電池発火の有無は、負極を形成する黒鉛粒子のBET比表面積と非常に相関性が高い点が理解され、本発明の電池a～dで用いた負極に関しては、主黒鉛活物質粒子A1、A2のBET比表面積が0.4～0.5 m²/gといずれも1 m²/g以下の低い水準に抑制されていることから、耐熱性という観点で非常に有利である点が解る。また、電池a～dでは負極の球状黒鉛粒子B1、B2として、BET比表面積が6.9～7.2 m²/gとかなり大きいものを用いているが、これに関しては、可能な限り低減化したものを用いる

のがより一層好ましいと言える。

【0096】

以上に記した検討結果から、本発明の電池 a～d は、高い放電特性と優れたサイクル寿命特性を持ち合わせると同時に、高い安全性も確保していることが確認できる。ここで電池の形態に関して、実施例中では概四角柱状の電極群を角型アルミニウム合金製電池ケースに挿入する形態（図1）としたが、本発明自体はこれに限定されるものではなく、例えば、概四角柱状ないしは楕円柱状に捲回してなる電極群をアルミニウムラミネートケースに封入し非水電解液を注入した形態のリチウム二次電池としても、同様に放電特性、サイクル寿命特性、安全性に優れた、「薄型、軽量」まで特化した高エネルギー密度のリチウム二次電池とすることができる。同様に、負極合剤層の密度を $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ と高く設定し、高密度に充填した正極、セパレータとを組み合わせる円柱（スパイラル）状に構成した電極群を作製し、ニッケルめっき鋼板製の円筒ケース内に収容させて非水電解液を注入した形態としても、やはり放電特性、サイクル寿命特性、安全性に優れた、 400 Wh/L レベルの高容量リチウム二次電池とすることができる。

【0097】

なお、本実施例中においては、人造黒鉛粒子 A1 ないしは A2 の作製に際して、平均粒子径が $13 \mu\text{m}$ のバルクメソフェーズピッチ粉碎粒を基材として用いたが、これに限定されるものではなく、 $7 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度のものであれば同様の人造黒鉛粒子を作製することができる。バインダーとしてコールタールピッチ（石炭ピッチ）、およびフェノール樹脂を用いたが、石油ピッチ、ナフタレンピッチ等のピッチ、ポリイミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、フルフリルアルコール樹脂等の熱硬化性樹脂を用いることも可能である。混練・造粒において、基材とバインダーとの配合比を $85:15$ （重量比）、温度を 200°C 、時間を 120 分、混練装置を Z 型のニーダとしたが、これらの条件に限定されるものではなく、得られる造粒物の円形度が $0.85 \sim 1$ 、平均粒子径 D_{50} が $15 \sim 30 \mu\text{m}$ で、 D_{10}/D_{90} の値が $0.2 \sim 0.5$ となるように各条件を調整すればよい。造粒物の炭素化（焼成）の温度を 800°C としたが、 $700 \sim 1500$

℃の非酸化性雰囲気であればよく、また黒鉛化の温度を2950℃としたが、2500～3000℃の非酸化性雰囲気で加熱して十分に黒鉛化を進行させれば同様の人造黒鉛粒子を得ることができる。

【0098】

また、球状黒鉛粒子として、粉碎した鱗片状天然黒鉛をカウンター式のジェットミル内で衝撃を与えて球形化・分級した粒子B1、針状コークス粉末を黒鉛化した後、同様の球形化・分級を行った粒子B2を用いたが、これに限定されるものではない。特に天然黒鉛を原料とするものの方が、黒鉛粒子から最も大きな可逆容量を得ることができるとともに、黒鉛化工程が省けるために安価な粒子とすることができる場合が多いので好ましい。この球形化手段として、カウンター式のジェットミル内での衝撃法に限らず、原鉱からの粉碎設備・条件に各種改善を加えること等によっても、同様に D_{50} が5～15 μm で円形度が0.88～1と大きい球状黒鉛助剤粒子を得ることができる。そして、球状黒鉛粒子は黒鉛負極の安全性（耐熱性）という観点からBET比表面積をできるだけ低くしたものであることが好ましく、このための表面改質（被覆処理等）を行ったものが最も好適である。

【0099】

負極活物質の作製に際して、球状黒鉛粒子B1ないしはB2の活物質全体に対する配合比を25重量%としたが、5～45重量%の範囲であれば同様の効果を得ることができる。負極合剤の作製に際して、ゴム状結着剤にスチレンブタジエンラバー（SBR）を用いたが、類似のブタジエン誘導体からなるゴム状結着剤として、ブタジエンと芳香族ビニルモノマー（スチレン、 α -メチルスチレン等）とエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーとしてのアクリル酸エステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル等）やメタクリル酸エステル（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル等）との共重合によって得たゴム状高分子を結着剤に用いても、同様の負極を作製することができる。

【0100】

ゴム状結着剤の添加量を負極活物質重量に対して2重量%としたが、3重量%

以下であれば負極特性を損なうことなく電池作製することができる。さらに、合剤層の密度が 1.7 g/cm^3 でその厚みが $70 \mu\text{m}$ となるように圧延を調整して負極を作製したが、合剤密度が $1.6 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 、合剤厚みが $50 \sim 100 \mu\text{m}$ であれば、同様の優れた特性を有するリチウム二次電池を作製することができる。

【0101】

さらに、非水電解液に関して、実施例中ではエチレンカーボネート（EC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比 $1:2:1$ で混合した溶媒に、 1.0 M の濃度となるように LiPF_6 を溶解させた溶液を用いたが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0102】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、高エネルギー密度設計のリチウム二次電池の充放電サイクル特性を大幅に改善することができ、同時に放電レート特性、低温放電特性、安全性（耐熱性）にも優れた電池を提供することが可能となる。従って、産業上の価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】

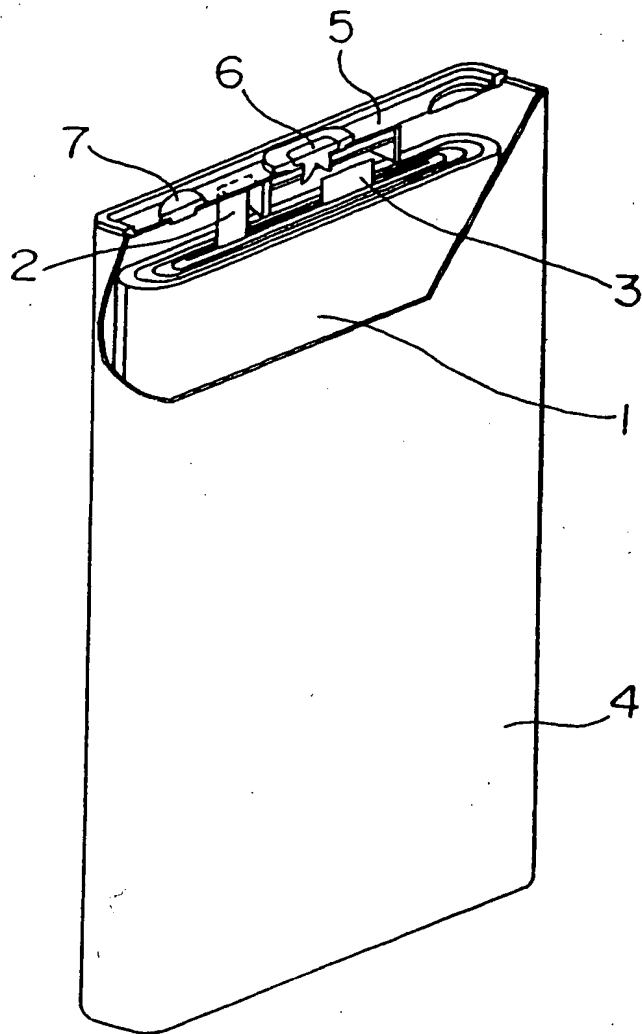
実施例で作製したリチウム二次電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 封栓

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高エネルギー密度設計のリチウム二次電池で顕在化する充放電サイクルの進行に伴う容量劣化現象を抑制し、同時に放電特性、安全性にも優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 バルクメソフェーズピッチを粉碎して作製した基材と、軟化状態にあるピッチおよび／または熱硬化性樹脂とを混練・造粒し、炭素化・黒鉛化して得た人造黒鉛粒子Aと、円形度の大きい球状黒鉛粒子Bとの混合物からなる活物質を銅芯材上に固定させた負極を用いてリチウム二次電池とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 2 3 8 6 2
受付番号	5 0 2 0 1 1 3 5 4 9 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月31日

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社